

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

jp08510437/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD
ACCESSION NUMBER: 1995-022854 [03] WPINDEX
DOC. NO. NON-CPI: N1995-017679
DOC. NO. CPI: C1995-010677
TITLE: Increasing selectivity in polishing of integrated
circuits etc. - by addn. to polish of cpd., e.g.
potassium hydrogen phthalate, suppressing silica removal
under dynamic conditions.
DERWENT CLASS: E12 G04 L03 U11
INVENTOR(S): BRANCELEONI, G; COOK, L M; BRANCELEONI, G
PATENT ASSIGNEE(S): (RODE-N) RODEL INC
COUNTRY COUNT: 23
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
WO 9428194	A1	19941208	(199503)*	EN	24	C23F001-00	
RW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE							
W: CN JP KR							
US 5391258	A	19950221	(199513)		5	H01L021-306	
US 5476606	A	19951219	(199605)		5	C09K013-00	
EP 706582	A1	19960417	(199620)	EN		C23F001-00	
R: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE							
JP 08510437	W	19961105	(199708)		18	C04B041-91	<--
EP 706582	A4	19970611	(199746)			C23F001-00	
CN 1124504	A	19960612	(199747)			C23F001-00	
SG 48220	A1	19980417	(199828)			C23F001-00	
TW 329434	A	19980411	(199838)			C09K003-14	
JP 10279928	A	19981020	(199901)#		7	C09K003-14	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
WO 9428194	A1	WO 1994-US6091	19940525
US 5391258	A	US 1993-67234	19930526
US 5476606	A Div ex	US 1993-67234	19930526
		US 1994-265939	19940627
EP 706582	A1	EP 1994-918171	19940525
		WO 1994-US6091	19940525
JP 08510437	W	WO 1994-US6091	19940525
		JP 1995-501033	19940525
EP 706582	A4	EP 1994-918171	
CN 1124504	A	CN 1994-192249	19940525
SG 48220	A1	SG 1996-8055	19940525
TW 329434	A	TW 1994-104359	19940514
JP 10279928	A Div ex	JP 1995-501033	19940525
		JP 1998-47919	19940525

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
US 5476606	A Div ex	US 5391258
EP 706582	A1 Based on	WO 9428194
JP 08510437	W Based on	WO 9428194

PRIORITY APPLN. INFO: US 1993-67234 19930526; US 1994-265939
19940627; JP 1998-47919 19940525
REFERENCE PATENTS: 03Jnl.Ref; JP 03256665; US 105402; US 4117093; US
4238275; US 4332649; US 4867757; US 4968381; US 5051134;
US 5244534; No-Citns.

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C04B041-91; C09K003-14; C09K013-00; C23F001-00;
H01L021-306
SECONDARY: B24B037-00; C03C015-00; C03C019-00; C23F001-24;
C23F001-30; H01L021-304

BASIC ABSTRACT:

WO 9428194 A UPAB: 19950126
Compsn. for polishing Si, SiO₂ or silicate (including metal/SiO₂)
composites comprises (A) aq. medium (e.g. water), (B) abrasive particles;
(C) an oxidising agent (pref. H₂O₂); and (D) a cpd. suppressing SiO₂
removal and contg. at least 2 acid gps. with the pKa of the first
dissociable acid being not larger than the compsn. pH.

ADVANTAGE - Presence of component (D) in the slurry allows control of
the polishing rate thus giving unprecedented selectivity levels and
prevention of dishing when polishing integrated circuits, this being
achieved despite the fact that (D) are corrosion accelerators for SiO₂ and
silicate surfaces under static conditions.

Dwg.0/0

FILE SEGMENT: CPI EPI
FIELD AVAILABILITY: AB; DCN
MANUAL CODES: CPI: E07-A02H; E10-A07; E10-C02A; E10-C02B; E10-C02C2;
E10-C03; E10-C04D4; E10-E02D3; E10-E02D5; G02-C;
L04-B04; L04-C26
EPI: U11-C06A1A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-510437

(43) 公表日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 4 B 41/91		7308-4G	C 0 4 B 41/91	Z
B 2 4 B 37/00		8916-3C	B 2 4 B 37/00	H
C 2 3 F 1/24		9352-4K	C 2 3 F 1/24	
1/30		9352-4K	1/30	
H 0 1 L 21/304	3 2 1	6918-4M	H 0 1 L 21/304	3 2 1 P
			審査請求 有	予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平7-501033
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)5月25日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)11月27日
 (86) 国際出願番号 PCT/US94/06091
 (87) 国際公開番号 WO94/28194
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)12月8日
 (31) 優先権主張番号 08/067, 234
 (32) 優先日 1993年5月26日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CN, JP, KR

(71) 出願人 ローデル インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 デラウェア州 19713
 ニューアーク ベルヴィュー ロード
 451
 (72) 発明者 ブランカレオニ グレゴリー
 アメリカ合衆国 デラウェア州 19702
 ニューアーク フォーシーズンズ ドライ
 ブ 1-7
 (72) 発明者 クック リー メルボルン
 アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア州
 19310 スティールヴィル プライソン
 ロード 190
 (74) 代理人 弁理士 辻本 一義

(54) 【発明の名称】 研磨用合成物および研磨方法

(57) 【要約】

金属とシリカの複合材を含む、シリコン、シリカ、あるいはケイ酸塩を含有する材料を研磨するための、水性媒体、研磨粒子、酸化剤、及び、シリカ除去速度を抑える陰イオンからなる改良された合成物を提供する。陰イオンは、少なくとも2つの酸グループを含み、第1の解離可能酸のpKaが、研磨合成物のpHより大幅には大きくない化合物から得られる。さらに、加工品の表面を研磨し、平坦化するための合成物を使用する方法及びこの方法から製造される製品を提供する。

【特許請求の範囲】

1. 水性媒体、研磨粒子、酸化剤、およびシリカの除去速度を抑制する一つあるいは複数の化合物から成る、金属とシリカの複合材を研磨する合成物であって、前記各化合物が少なくとも2つの酸グループを有し、第1の解離可能酸のpKaが研磨合成物のpHより大幅には大きくない研磨合成物。
2. シリカ除去速度を抑制する前記化合物が、ベンゼン環を含むことを特徴とする請求項1記載の研磨合成物。
3. シリカ除去速度を抑制する前記化合物が、カルボン酸グループに対してアルファ位置にある第2ヒドロキシルグループを有する直鎖のモノおよびジカルボン酸および塩であることを特徴とする請求項1記載の研磨合成物。
4. シリカ除去速度を抑制する前記化合物が、カルボン酸グループに対してアルファ位置にある第2または第3ヒドロキシルグループを有する三価またはポリカルボン酸および塩であることを特徴とする請求項1記載の研磨合成物。
5. 水、研磨粒子、過酸化水素およびフタル酸水素カリウムを主要素とし、フタル酸成分の溶解濃度が少なくとも0.1モルであることを特徴とする請求項2記載の研磨合成物。
6. 重量比で、水3.2、研磨粒子0.33、過酸化水素1.5およびフタル酸水素カリウム0.22を主要素とする請求項5記載の研磨合成物。
7. 構成材としてシリコン、シリカ、あるいはケイ酸塩を含む複合材を、請求項1の研磨合成物を使用して研磨する方法。
8. 構成材としてシリコン、シリカ、あるいはケイ酸塩を含む複合材を、請求項2の研磨合成物を使用して研磨する方法。
9. 構成材としてシリコン、シリカ、あるいはケイ酸塩を含む複合材を、請求項3の研磨合成物を使用して研磨する方法。
10. 構成材としてシリコン、シリカ、あるいはケイ酸塩を含む複合材を、請求項4の研磨合成物を使用して研磨する方法。
11. 構成材としてシリコン、シリカ、あるいはケイ酸塩を含む複合材を、請求項5の研磨合成物を使用して研磨する方法。

12. 構成材としてシリコン、シリカ、あるいはケイ酸塩を含む複合材を、請求項6の研磨合成物を使用して研磨する方法。

13. 表面が金属とシリカからなる集積回路を、請求項1の合成物を使用して研磨する方法。

14. 表面が金属とシリカからなる集積回路を、請求項2の合成物を使用して研磨する方法。

15. 表面が金属とシリカからなる集積回路を、請求項3の合成物を使用して研磨する方法。

16. 表面が金属とシリカからなる集積回路を、請求項4の合成物を使用して研磨する方法。

17. 表面が金属とシリカからなる集積回路を、請求項5の合成物を使用して研磨する方法。

18. 表面が金属とシリカからなる集積回路を、請求項6の合成物を使用して研磨する方法。

19. 請求項1の合成物が研磨剤として使用された表面が金属とシリカからなる集積回路。

20. 請求項2の合成物が研磨剤として使用された表面が金属とシリカからなる集積回路。

21. 請求項3の合成物が研磨剤として使用された表面が金属とシリカからなる集積回路。

22. 請求項4の合成物が研磨剤として使用された表面が金属とシリカからなる集積回路。

23. 請求項5の合成物が研磨剤として使用された表面が金属とシリカからなる集積回路。

24. 請求項6の合成物が研磨剤として使用された表面が金属とシリカからなる集積回路。

【発明の詳細な説明】

研磨用合成物および研磨方法

発明の背景

技術分野

本発明は、ガラス、半導体、誘電体／金属複合材および集積回路の研磨に関する。より詳細には、本発明は、シリカと他の成分との間で研磨速度が異なることが望まれる複合材料の表面処理の改良に関する。

従来の技術

従来の研磨合成物やスラリーは、一般的に、研磨粒子を含む溶液から成る。エラストマーパッドが基板に押しつけられ、回される状態で、部品、または基板がスラリー中に浸漬されるか、あるいは、その中で濯がれて、スラリー粒子が荷重下で基板に押しつけられる。パッドが横方向に動くときスラリー粒子が基板表面を横断することになり、その結果、磨滅をもたらす、基板表面の容積を除去することになる。

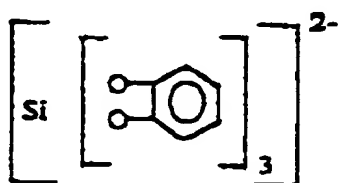
多くの場合、表面除去の速度は、専ら、印加圧力の程度、パッド回転の速度およびスラリー粒子の化学的活性により決まる。従って、基板に対して化学的活性が高いスラリー粒子（例えば、 SiO_2 に対する CeO_2 ）は、より不活性な粒子（例えば、 SiO_2 に対する La_2O_3 ）よりも顕著に高い研磨速度を示す。このような研磨粒子の化学的活性を高めることが、例えばアメリカ特許第4,959,113号のような、多くの特許の基礎になっている。

研磨速度を促進する別の手段として、それ自体が基板に対して腐食性を有する成分をスラリーに加えるものがあり、研磨粒子と共に用いると、研磨速度を高くすることができる。しばしば化学機械的研磨（CMP）とよばれるこの工程は、半導体および半導体デバイス、特に集積回路の研磨に好ましい技術である。シリコンウエハ表面をより良く研磨するために使用するCMP処理の例が、ペイン（Payne）のアメリカ特許第4,169,337号に開示されている。ベイヤ（Beyer）他のアメリカ特許第4,944,836号およびチャウ（Chow）他のアメリカ特許第4,702,792号は、集積回路構造の相互接続ヴァイアス（vias）のような誘電体／金属複合材構造の研磨における速度選択性を改善する際にCMPを使用すること

を教えている。特に、これら特許は、金属成分の溶解を促進する添加剤を採用することを教えている。この技術およびその他の関連技術の目的とするところは、加工後の表面が共面となるように回路の金属部分を優先的に除去することにある。この処理工程は、通常、平坦化と呼ばれる。

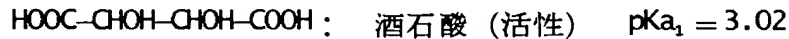
金属平坦化の選択性を可能な限り改善することが極めて望ましい。カー (Carr) 他の特許第4,954,142号は、対象となる金属成分に対して選択的なキレート剤をスラリーに添加することによる、誘電体/金属複合材構造のCMP平坦化のより良い改善について教えている。この先行技術は、金属相の腐食速度を促進し、金属対誘電体相 (metal versus dielectric phase) の除去の選択性を高め、平坦化工程をより効率的にしている。

シリカまたはケイ酸塩材料の腐食を促進するような態様で、 Si^{4+} とキレート化合物または錯化合する数多くの陰イオンが明らかにされている。ベーコン (Bacon) とラゴン (Raggon) による論文 (アメリカン セラミック ソサエティ ジャーナル (J. Amer. Ceram. Soc. vol. 42, pp.199-205, 1959)) に記載されているように、シリカおよびケイ酸塩ガラスの腐食を中性溶液中 ($\text{pH} \sim 7$) で促進する種々の弱酸がある。その効果は、ピロカテコール/ケイ酸塩錯体とほぼ同じように、 Si^{4+} 陽イオンと錯化合する酸 (共役塩基) の自由陰イオンの能力に帰するものであり、ローゼンハイム (Rosenheim) 他の特許 (アー. ローゼンハイム (A. Rosenheim) 、ベー. ライプマン (B. Raibmann) 、ゲー. シェンデル (G. Schendel) ; ツァイトシュリフト アン・オルガニッシェ ウント アルゲマイネ ヒェミー (Z. anorg. u. allgem. Chem., vol.196, pp. 160-76, 1931)) において、下記に示すように記載されている。

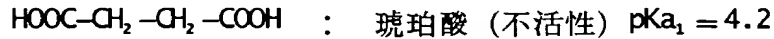


ベーコン及びラゴンにより記載されている腐食性陰イオンはすべて類似の構造を有し、それらの構造はさらにピロカテコール (1, 2-ジヒドロキシベンゼン) に極めて類似していた。すなわち、すべてが、カルボン酸グループに対してアル

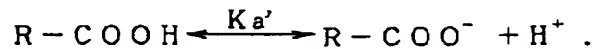
ファ位置にある第二または第三炭素サイトにおいてヒドロキシルグループを有するモノあるいはジカルボン酸であった。不活性化化合物に対する活性化化合物の例を下に示す。



対



pK_a は下記の反応により定義される、自由陰イオンの形成のための会合係数 K_a の対数である。



$$K_a' = \frac{[\text{R}-\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{R}-\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}, \text{ or } K_a = K_a'[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{R}-\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{R}-\text{COOH}]} .$$

従って、より低い pK_a がより強い酸を示す。同等の pH では、より高い共役塩基濃度が溶液中で見いだされる。

先行技術の腐食関係文献も、静止溶液中のカテコールの腐食効果について記載している。エルンスベルガー (Ernsberger) の論文 (アメリカン セラミック ソサエティ ジャーナル (J. Amer. Ceram. Soc. vol. 42, pp. 373-5, 1959)) に見られるように、エチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) 液にピロカテコールを添加すると、 pH 範囲10~14で、炭酸石灰ケイ酸塩ガラスの浸食を促進する。この促進は顕著なもので、溶液中にEDTAのみがある場合よりも、少なくとも2倍の速度であった。 $\text{pH}12.5$ で最大効果が得られた。ここでも、その効果は自由 Si^{4+} 陽イオンのカテコールとの錯化合に起因していた。

上記から、この課題に関する出版文献が、このような添加剤が静止露出下でシリカまたはケイ酸塩に対して腐食性を呈することを示しているのは明らかである。腐食がおこるのは、自由 Si^{4+} 陽イオンとの錯化合物またはキレート化合物が形成されることによると考えられる。従って、アメリカ特許第4,954,142号の教えと同じ態様においては、このような添加剤が研磨溶液中に存在する時、研磨中のより高いシリカ除去速度が予測されたであろう。その結果、このようなタイプの

添加剤では、金属／シリカの選択性が甚だしく低下することが予測されたため、金属平坦化においては今まで決して使用されることはなかった。

上述の先行技術のCMP処理は好ましく見えるものの、重大な欠点がある。特に、先行技術のCMPスラリー中に加えられたエッチング液は等方性を有する。即ち、露出相の全部分をその位置に関係なく浸食する。従って、エッチング液がCMPスラリーに大量に加えられると、凹んだ形状部分がエッチングされる時、その表面にざらつきや表面アレ（テクスチャー）が増加する。集積回路の研磨においては、この効果はわん状変形（ディッシング）と呼ばれ、基板表面の重要部分がより耐久性のある成分から成る時に工程の最後でしばしば発生する。研磨の目的が表面アレのない均一平面を作ることにあるため、このことは極めて望ましくない。

複合構造のシリカ相の研磨速度が制御されて低下可能な場合、選択性を顕著に改善できることが、上記の説明から明らかである。このことは他の（金属）相に対して浸食性の少ない溶液の使用を可能にし、よって、わん状変形を少なくして金属／シリカ複合材のCMP処理を効果的に行うことができる。

従って、本発明の目的は、シリコン、シリカ、シリコンまたはシリカ含有材料を研磨する溶液であって、シリコンまたはシリカ相の研磨速度が特定の添加剤または錯化合物を添加することにより、変更あるいは制御されうる溶液を提供することである。

さらに、本発明の目的は、研磨工程において、改善された選択性をもたらす複合材料、特に、集積回路構造で生ずるような金属誘電体複合材に使用する改良された研磨スラリーおよび研磨方法を提供することにある。

本発明の上記目的およびその他の目的は、以下の説明および実施例を参照することによって、当業者に明らかになる。

発明の概要

本発明の目的は、金属とシリカの複合材を含むシリコン、シリカまたはシリコン含有材料を研磨する合成物であって、水性媒体、研磨粒子、酸化剤およびシリカの除去速度を抑える陰イオンから成る合成物を提供することにより達成された。

少なくとも2つの酸グループを含み、第1の解離可能酸の pK_a が、研磨合成物の pH より大幅には大きくない化合物から、上記の陰イオンは得られる。

発明の説明

本発明において、表面がシリコンおよびケイ酸塩から成る対象物の研磨速度を抑えるある種の化合物に予想外的能力があることが判明した。これら化合物を研磨スラリーに混合すると、前記表面の研磨速度を制御することができ、それにより前記表面が例えば、誘電体／金属複合材等の複合材料の1成分である場合、前例のない程の選択性が得られる。さらにより予想外であるのは、これら同じ化合物が、静止状態下では、シリカおよびケイ酸塩面の腐食に対する促進剤として作用することが先行技術によって教えられていることである。

上述の通り、ここでいう研磨速度抑制化合物とは、溶液中で解離して特定クラスの自由陰イオンを生ずる化合物であり、この陰イオンとはシリコン、シリカまたはケイ酸塩表面に表面ヒドロキシルグループ ($Si-OH$) との相互反応によって錯化または結合すると考えられる陰イオンである。

予想外なことに、正反対の作用も生じることが分かった。即ち、研磨合成物にこのクラスの陰イオンを導入すると、研磨工程において実際にシリカの除去を抑えることである。この抑制効果は、以下の実施例で明確に実証される。

より詳細には、前記の研磨速度抑制化合物の陰イオンが SiO_2 の研磨速度を抑えるためには、2つの特性を同時に持たなければならないことに気がついた。第1に、これら陰イオンは、その構造中に、シリカまたはケイ酸塩表面への錯化合を可能にする少なくとも2つの酸グループを有していなくてはならないこと、第2に、効率的にシリカの研磨速度を抑制するため、第1解離可能酸の pK_a が研磨合成物の pH より大幅には大きくないことである。この明細書において、大幅にとは、0.5単位 (pK_a または pH) の範囲とする。

酸種族とは、解離可能陽子を有する機能グループの種族をいう。カルボキシレート、ヒドロキシル、スルホンおよびホスホングループを含むが、これらに限定されるものではない。カルボキシレートおよびヒドロキシルグループが、最も多様な効果のある種族中に存在するので、好ましい。

第1解離可能酸の pK_a は、構造に大きく影響される。上記の2つの必要条件が満たされる限り、多様な構造が効果的であることがわかった。特に効果的であるのは、例えば、リンゴ酸とリンゴ酸塩、酒石酸と酒石酸塩およびグルコン酸とグルコン酸塩を含む直線鎖状モノおよびジカルボン酸と塩のような、アルファ位置にヒドロキシルグループを有する2つ以上のカルボキシレートグループを備えた構造である。また、クエン酸とクエン酸塩のような、カルボキシレートグループに対してアルファ位置にある第二または第三ヒドロキシルグループを備えたトリおよびポリカルボン酸および塩が、効果的である。さらには、オルトージおよびポリヒドロキシ安息香酸および酸性塩、フタル酸および酸性塩、ピロカテコール、ピロガロール、没食子酸と没食子酸塩およびタンニン酸とタンニン酸塩のようなベンゼンリングを含有する化合物も効果的である。これらの化合物が効果的であるとする理由は、構造に見られる包括的な電子非局在化にある。この非局在化は、低い pK_a 値により証明されるように、溶液中の共役塩基に対する高い安定性につながる。

没食子酸 : $pK_{a1} = 4.4$

リンゴ酸 : $pK_{a1} = 3.4$

タンニン酸 : $pK_{a1} = 3.02$

クエン酸 : $pK_{a1} = 3.1$

フタル酸 : $pK_{a1} = 2.95$

本発明に示される pK_a の限度は、研磨速度抑制効果のために、自由陰イオンまたは共役塩基が妥当な濃度で存在しなければならないとする要件によるものである。 $pH < pK_a$ では、自由陰イオンは殆ど存在しない。 $pH = pK_a$ では、酸が50%解離されている。 $pH > pK_a$ では、本質的に、全ての酸が陰イオンとして存在する。従って、通常研磨において得られる pH 値の範囲を示すように解離定数を選択しなくてはならない。理想的には、研磨合成物の pH は、シリカ錬磨速度抑制に使用する添加剤の pK_{a1} に等しい値か、それより大きい必要がある。添加剤の pK_{a1} が合成物の pH より大幅に大きい場合、不十分な自由陰イオンが溶液中で発生し、抑制効果は生じない。従って、酒石酸、クエン酸およびフタル酸 ($pK_a \leq 3.1$) のような添加剤は、研磨ケイ酸塩 ($pH \sim 4-11$) で見られる通常

のpH範囲に対応するpH範囲以上で効果的である必要があり、またそれが好ましい。これと対照的に、ピロカテコール ($pK_{a1} \sim 10$) を添加すると、Siウエハの研磨で見られ得るような、極めて高い溶液pHにおいてのみ有用であり、より限定的な利用性を有する。

シリカの除去速度を抑制する化合物の効果的な量は、通常0.1モル以上から、使用温度における研磨合成物への化合物の溶解度までである。

本発明の研磨合成物の研磨粒子は、微細研磨に一般的に用いられる SiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Al_2O_3 およびダイヤモンドのような粒子のいずれでもよい。代表的には、研磨合成物に用いられる研磨粒子の量は、研磨合成物において固形物が重量で約1%から15%の範囲である。以下に述べる実施例では、使用した研磨粒子はアルミナ (Al_2O_3) の極微粒子である。

本発明の研磨合成物の酸化剤は、酸化剤の酸化ポテンシャルが、研磨される複合材の金属の酸化ポテンシャルより大きいことを条件に、水性媒体中に溶解可能な任意の酸化剤とすることができる。一般的な酸化剤としては、塩素酸塩、過塩素酸塩、亜塩素酸塩、硝酸塩、過硫酸塩および過酸化物がある。以下の実施例では、過酸化水素が酸化剤として使用され、タングステンの除去速度を促進するのに効果的であることが見いだされた。本発明の研磨合成物が効果を有する複合材に通常含まれる金属は、タングステン、銅およびアルミニウムであるものの、任意の金属が本発明の範囲内に含まれる。酸化剤は重量比で研磨合成物の50%まで用いることができるが、最も代表的には10%から40%の範囲内である。

本質的な特徴を立証して明確にするため、本発明で用意された数例の合成物が以下に示されているが、いかなる場合にあっても、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

以下のように、2つの研磨合成物が準備された。第2の合成物は、 SiO_2 の研磨速度を抑制するために加える添加剤として、0.3モル濃度のフタル酸水素カリウムを含む点で、第1の合成物と異なる。双方の合成物は、ストラスボー6DS研磨機 (Strasbaugh 6DS Polishing Machine) 上で同一条件により、Si基板上

にCVD付着したタングステン金属フィルム、およびSi基板上で熱成長したSiO₂のサンプルを研磨するのに用いられた。研磨条件は以下の通りであった。

圧力 : 7 psi
スピンドル速度 : 40rpm
プラテン速度 : 50rpm
パッドタイプ : ローデル (Rodel) IC1000, 38" 径
スラリー流量 : 150ml/min
温度 : 230℃

合成物 1

1000g超微粒アルミナスラリー (33% 固体)
1000g H₂O
2000ml 50% H₂O₂
pH=5.6
W金属の研磨速度 = 436オングストローム/分
SiO₂の研磨速度 = 140オングストローム/分
選択比 (W/SiO₂) = 3.1:1

合成物 2

1000g超微粒アルミナスラリー (33% 固体)
1000g H₂O
2000ml 50% H₂O₂
221.6gフタル酸水素カリウム
pH=2.9
W金属の研磨速度 = 1038オングストローム/分
SiO₂の研磨速度 = 68オングストローム/分
選択比 (W/SiO₂) = 15.3:1

フタル酸塩を添加すると、スラリーpHが、ほぼフタル酸のpK_{a1}の近くまで減少した。低下したpHにより、タングステン研磨速度は増加した。フタル酸の添加により、SiO₂研磨速度は2倍に低下した。このことはシリカに対するタングステンの除去の選択性を5倍改善し、極めて望ましい結果であった。この実施

例では、タングステンの除去を加速するため、合成物に過酸化水素を採り入れた。このような低いpHで、合成物2の高い効果が得られたことは驚くべきことである。アメリカ特許第4,956,313号およびアメリカ特許第4,992,135号は、タングステン対シリカの除去において最適の選択性を得るためには6以上の溶液pHを用いることが効果があると教えており、上記はこの教えと正反対の結果となっている。このように、実施例の合成物2は、金属/誘電体複合材の研磨に使用されるものであり、本発明の好ましい実施例を構成する。

実施例2

シリカの研磨速度抑制が過酸化水素の付加によるものではなかったことをより明確に示すため、実施例1のテストを、不活性塩（硝酸アンモニウム）がフタル酸塩に対して同等通常濃度で添加された状態で、過酸化物の添加なしに、繰り返した。ウエハおよび研磨の条件は実施例1と同一であった。以下で示されるように、タングステン除去速度は同一であったものの、シリカ除去速度はフタル酸が合成物に添加されると、2倍に抑えられた。この実施例では、フタル酸含有合成物のpHは pK_{a1} を大幅に上回っている。

合成物3

1000g超微粒アルミナスラリー (33%固体)

3000g H_2O

177g NH_4NO_3 (通常0.6)

pH=7.6

W金属の研磨速度 = 71オンGSTローム/分

SiO_2 の研磨速度 = 227オンGSTローム/分

合成物4

1000g超微粒アルミナスラリー (33%固体)

3000g H_2O

221.6gフタル酸水素カリウム (通常0.6)

pH=3.6

W金属の研磨速度 = 71オンGSTローム/分

SiO_2 の研磨速度 = 119 オングストローム/分

実施例 3

シリカ研磨の速度に関する本発明の陰イオンの効果をさらに明らかにするために、いろんな濃度のフタル酸水素カリウムを、新たに準備された上記合成物 1 のロットに添加した。ウエハおよび研磨の条件はここでも実施例 1 および 2 と同一であった。試験結果を以下に要約する。

表 1

試験	1	2	3	4
添加したフタル酸水素カリウムのモル	0.00	0.05	0.10	0.20
pH	6.0	3.6	3.5	3.3
W 研磨速度 オングストローム/分	444	978	1164	1164
SiO_2 研磨速度 オングストローム/分	167	137	93	76
選択性 (W/ SiO_2)	2.7	7.1	12.5	15.3

フタル酸を添加しない合成物に関して、タングステン研磨速度、シリカ研磨速度の双方、および選択性は、実施例 1 のデータと一致する。シリカ研磨速度は、フタル酸濃度の増加につれて直接的に減少し、一方、タングステン研磨速度は、フタル酸添加が 0.05 モル濃度以上では比較的一定に保たれる。これらのデータは実施例 1 のフタル酸含有合成物 2 のデータと一致する。これらのデータは、本発明の合成物の効果が、金属相に相応する研磨選択性がより良くなるにつれて、シリカの研磨速度を抑えることを明確に示している。この実施例では、効果を得るために、 ~ 0.1 モルの厳密な濃度が要求される。このような厳密な濃度を超え

て化合物を添加しても、本発明では好ましい実施例となる。しかしながら、勿論、使用温度での合成物の溶解度に等しい濃度まででのみ有用である。フタル酸水素カリウムについては、溶解度の限界は室温において約0.5モル濃度である。

実施例 4

上記の実施例 1 の合成物 2 が準備され、シートタングステン、シート SiO_2 の双方のサンプル、および集積回路のサンプルの研磨に用いられた。集積回路は、相互レベル接続部（スタッド）を含むデバイス、および約2000オングストロームのタングステン金属で被覆されたシリカ誘電体層からなるものを使用した。シートウエハの構成は集積回路に含まれているものと同一であった。すべてのサンプルは、以下の条件で、ストラスパーモデル 6 D S プラナライザー (Strasbaugh Model 6DS Planarizer) 上で研磨された。

圧力 : 7 psi
キャリヤ速度 : 25rpm
プラテン速度 : 25rpm
パッドタイプ : IC-1000
スラリー流量 : 100ml/min

シートタングステンウエハは900オングストローム／分の除去速度を示し、一方、シート SiO_2 の除去速度は70オングストローム／分で、12.9:1の選択性であった。これは、実施例 1 において異なる機械条件で得られた選択性と近似している。集積回路サンプルの研磨は、目視可能な金属被覆の跡がすべて消滅するまで継続された。50×倍率で観察した研磨後の金属表面には、すっきりしたラインとスタッドが見られた。わん状変形は全く見られなかった。酸化層はかき傷、ピットあるいはヘイズを全く伴わず極めて滑らかであった。200×倍率での検査では、シャープなラインと滑らかな金属面が認められた。酸化層の損傷は全く観察されなかった。テンコール P 1 ウエハ プロフィロメータ (Tencor P1 wafer Profilometer) による表面位相の測定は、ウエハのトータル インディケーティッド ランナウト (Total Indicated Runout) T I R が、位置と形状によって、500 μ m の走査距離にわたり 1200オングストロームと 4000オングストローム

間であることを示し、回路が十分に平坦化されたことを示していた。T I Rは走査距離上の最大と最小の表面形状の相違をいい、一般的に認められているウエハの平坦度の尺度である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US94/06091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(5) : C23F 1/00; H01L 21/306

US CL : 156/636

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 51/281 R, 283 R; 156/636; 252/791; 437/228;

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Please See Extra Sheet.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A, 4,117,093 (BRUNNER ET AL) 26 September 1978 (Col. 3, lines 39-41)	7-10 and 16-19
A	US,A, 4,238,275 (SHIH) 9 December 1980	7-10 and 16-19
Y	US,A, 4,332,649 (SALZLE) 1 June 1982 (Claims 7 or 8; Col. 3, lines 24-30)	7-10 and 16-19
A	US,A, T105,402 (BASI ET AL) 7 May 1985	7-10 and 16-19
A	US,A, 4,867,757 (PAYNE) 19 September 1989	7-10 and 16-19
A	US,A, 5,051,134 (SCHNEGG ET AL) 24 September 1991	7-10 and 16-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	* T	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
* A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* X*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
* E* earlier document published on or after the international filing date	* Y*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
* L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	* a*	document member of the same patent family
* O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
* P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search

NONE

Date of mailing of the international search report

27 SEP 1994

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

BRIAN HEARN

Telephone No. (703) 305-2552

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US94/06091

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	US,A, 5,244,534 (Yu et al) 14 September 1993	7-10 and 16-19
Y	JP 3-256,665 (OTSUKA) 15 November 1991 (translation pp. 7-8)	7-10 and 16-19
A	Chemic-Ingenieur-Technik; Heimann, "Carbon Trapped In Thin Oxide Films Produced During Polishing" of Semiconductor Silicon in the System HF/HNO ₃ /Carboxylic Acid"; Vol. 59, no. 5, 1987, p.p. 427-429.	
Y	Rodel Products Corporation, Rodel, Surface Tech Review; (Vol. 1); Issue 5; October 1988, p.p. 1-4 (Page 1, middle column)	7-12 and 16-21
Y	1991 VMIC Conference, IEEE, C. W. Kaanta, et al; "Dual Damascene: A ULSI Wiring Technology"; 11-12 June 1991, pp. 144-152 (abstract; bottom of p. 145)	13-15 and 22-24
X	US,A, 4,968,381 (PRIGGE ET AL) 6 November 1990 (col. 2, lines 49-60)	7-10 and 16-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US94/06091

B. FIELDS SEARCHED

Electronic data bases consulted (Name of data base and where practicable terms used):

Chemical Abstracts, Compendex, EMA, Inspec, JGRIP, NTIS, JKT-E, USPATS '71 date Phthalate, Polish, acid, carboxylate, hydroxyl, sulfonic, phosphonic, silicon, silica, silicate, hydrobenzoic, phthalic, pyrocatechol, malic, tartaric, gluconic, citric pyrogallol, gallic, tannic